Versuche zur Stereochemie

der

Erukasäure und Brassidinsäure.

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der Hohen philosophischen Facultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Arthur Holt

diplomirter technischer Chemiker

aus

Lüttich.

August 1892.

Referent: Professor Dr. Mehner.

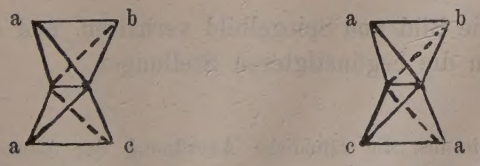
Seinen Pflegeeltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

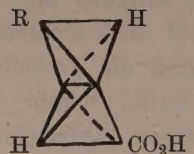
In dem Maasse, als die bis 1874 allein herrschende Strukturchemie sich unzureichend erwies zur Erklärung zahlreicher sog. „abnormer" Isomeriefälle, machte sich das Bedürfnis einer Erweiterung der Anschauungen über den Bau chemischer Verbindungen geltend. Die Theorie, welche bis dahin lediglich mit Hülfe der Fundamentalsätze von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs und der Gleichwerthigkeit dieser vier Valenzen die Isomerien zu erklären und vorauszusehen sich bestrebt hatte, wurde durch das Studium der optisch entgegengesetzt aktiven organischen Verbindungen nothwendiger Weise zur Annahme einer räumlichen Orientirung der vier Kohlenstoffvalenzen geführt. Diese Affinitätsrichtungen müssen, wie zuerst van't Hoff[1]) in seiner mechanischen Valenztheorie entwickelte, völlig gleichartig in dem das Kohlenstoffatom umgebenden Raum vertheilt sein, so also, dass sie den Verbindungslinien des Mittelpunktes eines regulären Tetraeders mit seinen Eckpunkten entsprechen. Wesentlich unterstützt wurde diese Ansicht durch die daraus gefolgerte Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoff, mittelst welcher sich leicht und ungezwungen die optisch Isomeren als enantiomorphe Molekülformen darthun liessen. Eine weitere Folgerung dieser neuen Lehre war die Annahme einer, nur durch die Natur der Substituenten mehr oder minder beeinflussten freien Rotation zweier einfach gebundenen Kohlenstoffatome um die gemeinsame Achse, während eine solche Schwingung bei doppelter Bindung aufgehoben erscheint. In diesem Falle ist die Lage der vier übrigen Valenzen im Raume fixirt, und es sind beim Eintritt von irgend zwei Substituenten Raumisomerien nach folgendem Schema zu erwarten:

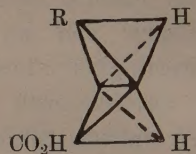


[1]) van't Hoff, die Lagerung der Atome im Raume, bearbeitet von Hermann, Braunschweig 1877.

Diese Ausführungen der van't Hoff'schen Theorie wurde (1887) in geistreicher Weise von J. Wislicenus[1]) aufgenommen und zu einer Stereochemie ungesättigter Verbindungen entwickelt, welche nicht nur die abnormen Isomerien in völlig befriedigender Weise erklärt, sondern zugleich den Weg zeigt, neue Verbindungen aufzufinden, und somit reichliches Material bietet, die theoretisch gewonnenen Anschauungen experimentell zu prüfen. In diesem Sinne habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Liebermann eine Versuchsreihe an der Erukasäure, Brassidinsäure und Behenolsäure unternommen, welche fast durchgehends die im Folgenden aus der Wislicenus'schen Theorie abgeleiteten Folgerungen bestätigt hat.

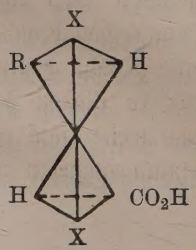
Bezeichnen im Allgemeinen die Raumformeln

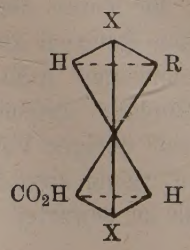
I.] 

II.] 

je ein isomeres Paar der Glieder der Acrylsäurereihe[2]) $C_nH_{2n-2}O_2$, so lässt sich zunächst schon aus der Natur der Substituenten ein Anhalt für die Beurtheilung der grösseren oder geringeren Stabilität[3]) der Verbindung gewinnen, da die mit den grössten Affinitäten auf einander wirkenden, substituirenden Atome in der beständigeren Form sich möglichst nähern werden. Eine sichere Entscheidung der wahren räumlichen Stellung ist dagegen durch das Studium der Halogenadditionsprodukte auf folgendem Wege möglich.

Von der Form I.] sind zwei Halogenadditionsprodukte denkbar, (Halogen = X.)

Ia.] 



welche sich wie Bild und Spiegelbild verhalten, und durch Drehung der Systeme in die begünstigteren Stellungen

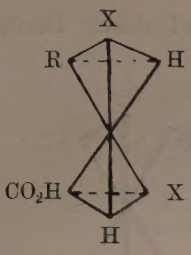
---

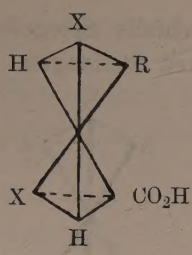
[1]) J. Wislicenus, die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen etc. Leipzig 1887.

[2]) auch der aromatisch substituirten Acrylsäuren.

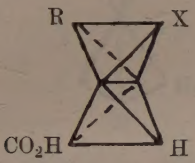
[3]) Wislicenus (loc. cit. pg. 15) auch Liebermann Berichte XXV, 93.

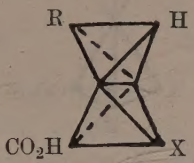
Ib.]



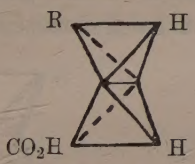


übergehen werden. Die Halogene sind alsdann in einer solchen Lage, dass sie unter gegebenen Bedingungen beide gleichzeitig als Halogenwasserstoff auszutreten im Stande sind. Wird zunächst nur ein Molekül Halogenwasserstoff abgespalten, so resultirten aus jeder der Configurationen I b.] zwei ungesättigte Monohalogensäuren,





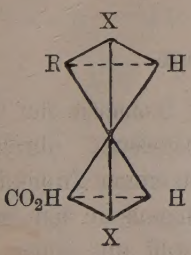
welche als α und β — Substitutionsprodukte der plansymmetrischen Form II.] anzusehen sind, und durch Resubstitution des Halogens durch Wasserstoff zu dem Gebilde II.] führen müssen:

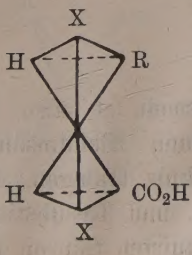


ein anderes Reactionsprodukt ist nicht möglich. Man gelangt demnach nach Wislicenus durch die obigen drei Operationen der Halogenaddition, der partiellen Wiederabspaltung und der Resubstitution von einem centrisymmetrischen Gebilde (I) der Öl- resp. Elaidinsäurereihe zu dem entsprechenden plansymmetrischen Gebilde (II).

Ganz analog lässt nun die plansymmetrische Configuration II.] zwei Halogenadditionsprodukte zu,

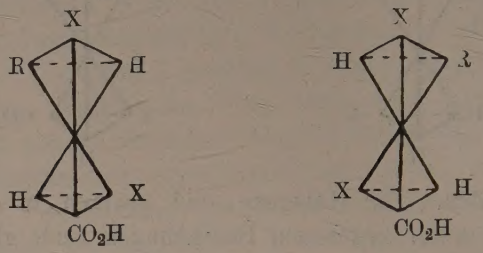
IIa.]





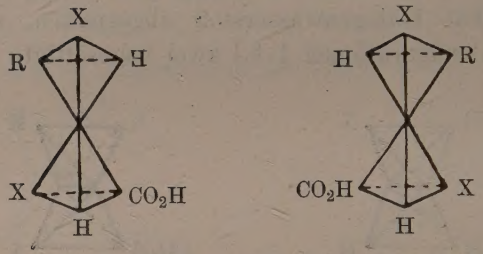
welche gleichfalls Spiegelbilder sind, und durch Drehung in die begünstigteren Stellungen

IIb.]

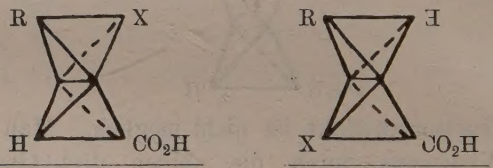


oder auch

IIc.]



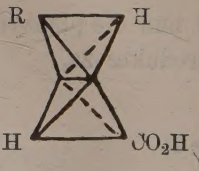
übergehen, ohne indessen eine solche Lage einnehmen zu können, dass vom α und β Kohlenstoff gleichzeitig zwei Moleküle Halogenwasserstoff abgespalten werden könnten. Wird diesen Verbindungen ein Molekül Halogenwasserstoff entzogen, so schliessen sie sich wieder zu ungesättigten, monohalogensubstituirten Säuren,



aus IIb.] aus IIc.]

welche, als Derivate der centrisymmetrischen Form I.] bei Ersatz des Halogens durch Wasserstoff zum Gebilde I.] selbst führen müssen:

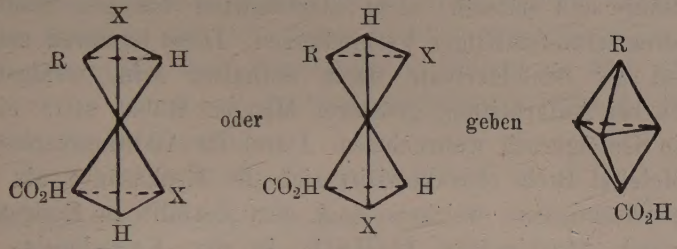
I.]



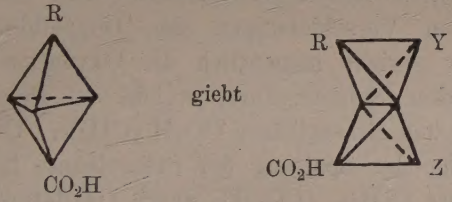
Allgemein ist also, die räumliche Isomerie der Glieder der Ölsäure- und Elaidinsäurereihe vorausgesetzt, durch Addition eines Moleküls Halogen, Abspaltung von einem Molekül Halogenwasserstoff, und Resubstitution des Halogens in den entstandenen monosubstituirten Säuren durch Wasserstoff aus einem Gliede der

Ölsäurereihe die Bildung eines Gliedes der Elaidinsäurereihe zu erwarten, und umgekehrt.

Ohne weitergehende oder intermediäre Reaktionen können, wie oben pg. 7 gezeigt, aus den Halogenadditionsprodukten der Formen II.] zwei Moleküle Halogenwasserstoff nicht abgespalten werden; verhältnismässig leicht sollte sich diese Abspaltung indessen aus den entsprechenden Verbindungen der Formen I.] erreichen lassen, und zwar unter Bildung einer, und nur einer dreifach ungesättigten Säure von gleicher Kohlenstoffzahl:

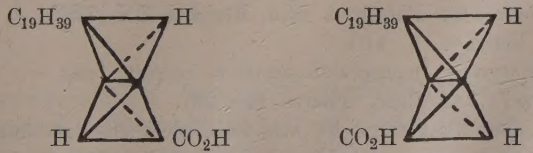


Aus dieser, der Propiolsäurereihe $C_nH_{2n-4}O_2$ angehörigen Verbindung muss man, unter der Voraussetzung, dass keine Nebenreaktionen verlaufen, durch Lösen *eines Paares* der drei Kohlenstoffbindungen durch Additionen zur Form II.] oder deren Derivaten



gelangen, und somit einen Anhalt für die Bestimmung der wahren räumlichen Configuration der betreffenden Verbindung gewinnen können.

Betreffs der Erukasäure und Brassidinsäure hatte nun schon Haussknecht[1]) gezeigt, dass das Erukasäuredibromid durch Einwirkung von alkoholischem Kali bedeutend leichter in die dreifach ungesättigte Behenolsäure übergehe, als das Brassidinsäuredibromid, und es hatte unter Anderem auch hieraus Wislicenus[2]) auf folgende Raumformeln beider Säuren geschlossen:



Erukasäure. Brassidinsäure.

[1]) Haussknecht, Ann. Chem. Pharm. 140,40.

[2]) Wislicenus, Räumliche Anordnung etc. pg. 47.

Erukasäure und Brassidinsäure.

Die *Erukasäure* $C_{22}H_{42}O_2$, ein Bestandtheil des Samenöls einiger Cruciferen, besonders der Gattungen Brassica und Sinapis, wurde 1849 von Darby[1]) in fettem Öl von *Sinapis alba*, aufgefunden, und später von Goldschmidt[2]) im Öl von *Sinapis nigra*, sowie von Fitz[3]) auch im Traubenkernöl nachgewiesen. Am reichlichsten kommt indessen nach Websky[4]) die Erukasäure als Triglycerid im Rüböl vor, stets neben geringen Mengen Behensäure, neben Ölsäure und anderen, nicht identificirten flüssigen Säuren[5]) sowie Spuren schwefelhaltiger Verbindungen. Diese letzteren mögen zum Theil als Senfölderivate darin enthalten sein, wenigstens konnte ich bei Aufarbeitung grösserer Mengen Rüböl stets einen schwachen Senfölgeruch wahrnehmen. Durch ihr Additionsvermögen für ein Molekül Brom charakterisirt sich die Erukasäure als ein Glied der Ölsäurereihe, welchem, nach dem Zerfall[6]) in Essigsäure $C_2H_4O_2$ und Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ in der Kalischmelze zu urtheilen, die Formel

$$C_{19}H_{39} - CH = CH - CO_2H$$

zukommt; doch ist diese Spaltung bisher der einzige Anhaltspunkt für diese Ansicht, und ist es wohl denkbar, dass bei einer so energischen Reaktion Verschiebungen der Doppelbindung eintreten können. Dafür spricht namentlich die Oxydation[7]) der Behenolsäure mit starker Salpetersäure, welche zu Pelargonsäure $CH_3(CH_2)_7 . CO_2H$ und Brassylsäure $CO_2H(CH_2)_{11} . CO_2H$ führt, eine Reaction, welche der Spaltung der Stearolsäure in Pelargonsäure und Azelainsäure $C_7H_{14} . (CO_2H)_2$ durch Oxydation[8]) ganz analog ist, und auf die Formel der Erukasäure

$$CH_3(CH_2)_7 CH = CH - (CH_2)_{11} . CO_2H$$

schliessen lässt[9]). Von ihren zahlreichen Derivaten möge hier das von Otto durch Bromaddition erhaltene *Erukasäuredibromid*[10])

---

[1]) Darby, Ann. Chem. Pharm. 69, 1.

[2]) Goldschmidt, Wien, akad. Ber. 70, 451.

[3]) Fitz, Berichte IV, 442.

[4]) Websky, Journ. pr. Chem. 58, 449.

[5]) cf. Rapinsäure, Reimer u. Will, Berichte XX, 2387.

[6]) Fitz, Berichte IV, 910.

[7]) v. Grossmann, Inauguraldissertation, Leipzig 1890.

[8]) Limpach, Ann. Chem. Pharm. 190, 297.

[9]) Die Constitutionsfrage ist also noch nicht erledigt, hat aber für vorliegende Betrachtung keinen Einfluss, und es wird deshalb im Folgenden stets die Formel

$$C_{19}H_{39} - CH = CH - CO_2H$$

Anwendung finden.

[10]) Otto, Ann. Chem. Pharm. 135, 226.

$C_{22}H_{42}O_2Br_2$ vom Schmelzpunkt 42—43° erwähnt werden, aus welchem Haussknecht durch Bromwasserstoffabspaltung eine von ihm *„Monobromerukasäure"* genannte Verbindung $C_{22}H_{41}BrO_2$ vom Schmelzpunkt 34°, und die *Behenolsäure* $C_{22}H_{40}O_2$, Schmelzpunkt 58,5° gewann.[1])

Ganz wie die der Acrylsäurereihe angehörige Hypogaesäure und Ölsäure durch salpetrige Säure in Gaidinsäure[2]) und Elaidinsäure[3]) übergeführt werden, geht durch dasselbe Reagens die Erukasäure in die isomere, höher schmelzende *Brassidinsäure*[4]) über, Schmelzpunkt 60°. Diese giebt in der Kalischmelze[5]) gleichfalls Essigsäure und Arachinsäure; liefert wie auch die Erukasäure[6]) bei energischer Reduktion Behensäure[7]) und hat nach allem gleichfalls die Formel

$$C_{19}H_{39} — CH = CH — CO_2H.$$

Unterscheidend von der Erukasäure ist die geringere Löslichkeit in Alkohol, sowie der höhere Schmelzpunkt auch der entsprechenden Derivate, von denen hier das *Brassidinsäuredibromid*[1]) vom Schmelzpunkt 54° erwähnt sein möge.

Der Vollständigkeit halber sind in nebenstehender Tabelle alle bisher dargestellten Derivate der Erukasäure, Brassidinsäure und Behenolsäure zusammengestellt.

Da die bisherigen Untersuchungen dieser Säuren sich nur auf ihre Eigenschaften und Derivate erstreckt haben, schien der Versuch lohnend, die Erukasäure und Brassidinsäure in ihren Isomerieverhältnissen mehr aufzuklären. Dazu war erforderlich:

1) Möglichst vollständige Kenntnis der Halogenadditionsprodukte und Halogensubstitutionsprodukte beider Säuren.

2) Die Resubstitution des Halogens durch Wasserstoff, ohne gleichzeitige Reduktion der ungesättigten Säuren.

3) Die Kenntnis der Behenolsäure - Additionsprodukte, besonders der unter Lösung eines Paares der Kohlenstoffbindungen entstehenden Verbindungen.

---

[1]) Haussknecht (loc. cit.) und Inauguraldissertation Breslau 1869.
[2]) Caldwell u. Gössmann, Ann. Chem. Pharm. 99, 305.
[3]) Boudet, Ann. Chem. Pharm. 4, 1.
[4]) Websky, Journ. pr. Chem. 58, 449.
[5]) Goldschmidt, Wien. akad. Ber. 74, 394.
[6]) Goldschmidt, Berichte XXII. Ref. 410.
[7]) Goldschmidt, Wien. akad. Ber. 72, 366.

Derivate der

Erukasäure	Formel	Smp.	Brassidinsäure	Formel	Smp.
Erukasäure[1])	$C_{22}H_{42}O_2$	33°	Brassidinsäure[11])	$C_{22}H_{42}O_2$	60°
Pb, Ba, Ag Salz[1])			Pb, Ba, Ag, Ca Salz[11])		
Erukasäureaethylester[2])	$C_{23}H_{44}O_2$	ölig	Brassidinsäureaethylester[2])	$C_{23}H_{44}O_2$	29-30°
Erukasäureanhydrid[2])	$C_{44}H_{82}O_3$	ölig	Brassidinsäureanhydrid[2])	$C_{44}H_{82}O_3$	29°
Erukasäureamid[2])	$C_{22}H_{43}NO$	84°	Brassidinsäureamid[2])	$C_{22}H_{43}NO$	90°
Erukasäureanilid[2])	$C_{28}H_{47}NO$	55°	Brassidinsäureanilid[2])	$C_{28}H_{47}NO$	78°
Dierucin[2])	$C_{47}H_{88}O_5$	47°	Dibrassidin[2])	$C_{47}H_{88}O_5$	65°
Trierucin[3])	$C_{69}H_{128}O_6$		Tribrassidin[2])	$C_{69}H_{128}O_6$	47°
Erukasäuredibromid[4])	$C_{22}H_{42}O_2Br_2$	42°	Brassidinsäuredibromid[5])	$C_{22}H_{42}O_2Br_2$	54°
Monobromsäure[5])	$C_{22}H_{41}BrO_2$	34°			
Monobromsäuredibromid[5])	$C_{22}H_{41}BrO_2Br_2$	31-32°			
Oxyerukasäure[5])	$C_{22}H_{41}(OH)O_2$	ölig			
Behensäure[7]) [8]) [13])	$C_{22}H_{44}O_2$	76°	Behensäure[14]	$C_{22}H_{44}O_2$	76°
Behensäureaethylester[7])	$C_{23}H_{46}O_2$	48-49°			
Monochlorbehensäure[10])	$C_{22}H_{43}ClO_2$	38°	Monochlorbehensäure[10])	$C_{22}H_{43}ClO_2$	38°
Monojodbehensäure[9])	$C_{22}H_{43}JO_2$	ölig			
Dioxybehensäure[5]) [6])	$C_{22}H_{42}(OH)_2O_2$	127° (133°)	Isodioxybehensäure	$C_{22}H_{42}(OH)_2O_2$	98-99°
Behenolsäure[5])	$C_{22}H_{40}O_2$	57,8°	Behenolsäure[5])	$C_{22}H_{40}O_2$	57,8°
Behenolsäuredibromid[5])	$C_{22}H_{40}O_2Br_2$	46,5°			
Behenolsäuretetrabromid[5])	$C_{22}H_{40}O_2Br_4$	77,8°			

[1]) Darby, Ann. Chem. Pharm. 69, 1.
[2]) Reimer u. Will, Berichte XIX, 3321.
[3]) Reimer u. Will, Berichte XX, 2386.
[4]) Otto, Ann. Chem. Pharm. 135, 226.
[5]) Hausknecht, Ann. Chem. Pharm. 143, 40.
[6]) Grüssner u. Hazura, Monatshefte 9, 948.
[7]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. 64, 342.
[8]) Reychler, Bull. soc. chim. (3) 1, 296.
[9]) Urwanzoff, J. pr. Chem. (n. F.) 39, 337.
[10]) Elfeld, Berichte XXII, 2533.
[11]) Websky, Journ. pr. Chem. 58, 450.
[12]) Grüssner u. Hazura, Monatshefte 10, 196.
[13]) Goldschmidt, Wien. akad. Ber. 70, 451.
[14]) Goldschmidt, Wien. akad. Ber. 72, 366.

Experimenteller Theil.

Der grösste Theil der zu den Versuchen nötigen Erukasäure wurde nach der Methode von Reimer und Will[1]) aus Rüböl[2]) gewonnen, indem je

750 g Öl, in einem Liter Alkohol gelöst mit

150 g Ätzkali, entsprechend der Köttstorfer'schen Verseifungszahl[3]) durch dreistündiges Kochen am Rückflusskühler zersetzt wurden. Nach möglichstem Abtreiben des Alkohols wird die in heissem Wasser gelöste Seife noch heiss mit verdünnter Schwefelsäure in grossem Überschuss zersetzt, da anderenfalls leicht geringe Mengen unveränderter Seife zurückbleiben, und die Krystallisationsfähigkeit der Erukasäure erheblich beeinträchtigen. Das ölige Säuregemisch wird mit warmem Wasser öfters ausgewaschen und aus etwa 80prozentigem Alkohol in der Kälte mehrmals krystallisirt. Man erhält so leicht die reine Erukasäure in schönen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 33,5°. Da noch namhafte Mengen Erukasäure in den Mutterlaugen enthalten sind, wegen der Anwesenheit andrer, öliger Säuren aber durch Krystallisation nicht gewonnen werden können, werden sie nach völliger Entfernung des Alkohols zweckmässig durch salpetrige Säure in Brassidinsäure umgelagert. Diese bildet nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol Blättchen von schönem, anthrazenähnlichem Glanz und dem Schmelzpunkt 60°. Die nun entfallenden Mutterlaugen sind meist tief braun gefärbt, und enthalten nicht unbedeutende Quantitäten dickflüssiger, stark stickstoffhaltiger Substanzen, aus denen sich indessen ein charakterisirtes Individuum nicht isoliren liess: sie sind wohl als Zersetzungsproducte unreiner Ölsäure[4]) anzusehen, da sie bei der Umlagerung reiner Erukasäure nicht auftreten. Es konnten so im Mittel aus Rüböl gewonnen werden:

Erukasäure, Schmelzpunkt 33°	21,33 %
Brassidinsäure, Schmelzpunkt 59—60°	15,20 %.

Dass ausserdem noch *Ölsäure* und *Behensäure*[5]) im Rüböl enthalten sind, liess sich durch einen besonderen Versuch zeigen, indem das aus 750 g Rüböl erhaltene Säuregemisch durch Kochen mit überschüssigem Bleioxyd[6]) in alkoholischer Lösung in die Blei-

---

[1]) Reimer u. Will, Berichte XXII, 3320.

[2]) Das Rüböl war von der chemischen Fabrik von C. F. A. Kahlbaum bezogen, welche übrigens auch Erukasäure in ziemlicher Reinheit liefert.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 199.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 99, 307.

[5]) Reimer u. Will, Berichte XX, 2389.

[6]) Haussknecht (loc. cit.).

seifen übergeführt, und die Seifen der ungesättigten Säuren mit viel Aether[1]) herausgelöst wurden. Der sehr geringe Rückstand von fettsaurem Blei gab mit Schwefelsäure zersetzt etwa 1,6 g *Behensäure* vom Schmelzpunkt 76°, welche durch die Analyse[2]) identificirt wurde:

0,2142 g Substanz gaben 0,2490 H_2O und 0,6079 g CO_2.

gefunden	ber. für $C_{22}H_{44}O_2$
C 77,40	77,64 %
H 13,02	12,92 %.

Stearinsäure, welche nach E. Keit[3]) im Rüböl enthalten sein soll, habe ich nicht isoliren können.

Aus den in Aether löslichen Bleisalzen wurde zunächst reichlich Erukasäure gewonnen, alsdann der ganze Rest der in den Mutterlaugen enthaltenen Verbindungen mit salpetriger Säure umgelagert, und durch fraktionirte Krystallisation die Brassidinsäure von der leichter löslichen *Elaidinsäure* getrennt. Letztere zeigte den Schmelzpunkt[4]) 46° und wurde identificirt durch die Analyse,

0,2191 g Substanz gaben 0,2422 g H_2O und 0,6130 g CO_2

gefunden	ber. für $C_{18}H_{34}O_2$
C 76,30	76,60 %
H 12,34	12,05 %,

sowie durch ihr Vermögen, ein Molekül Brom zum Elaidinsäuredibromid vom Schmelzpunkt ca. 26° zu addiren.

0,2158 g Substanz gaben 0,1816 g Ag Br

gefunden	ber. für $C_{18}H_{34}O_2Br_2$
Br 35,80	36,19 %.

Die Ausbeuten betrugen

Elaidinsäure, Schmelzpunkt 46° 9,33 %
Behensäure, Schmelzpunkt 76° 0,21 %.

---

[1]) Fitz, Berichte IV, 442.

[2]) Es muss hervorgehoben werden, dass bei den Analysen in dieser Säuregruppe scharfe Zahlen nur nach sehr andauerndem Trocknen der Substanzen erhalten werden. Es geschieht dies am besten durch etwa vier bis sechstägiges Stehenlassen über Phosphorsäureanhydrid im Vakuumexsiccator.

[3]) Chemikerzeitung 1891, 882.

[4]) Die Schmelzpunkte werden am besten bei möglichst langsam steigender Temperatur genommen, in der Art, dass Thermometer und Schmelzpunktsröhrchen in ein weites, mit Wasser gefülltes Becherglas tauchen, welches durch ein Sandbad langsam erwärmt wird. Durch einen Rührer sorgt man für gleichmässige Temperatur des Wassers.

Unterscheidung der Erukasäure, Brassidinsäure und Behenolsäure.

Erukasäure und Brassidinsäure sind zwei wohlcharakterisirte Verbindungen, welche sich leicht von einander, und von der, der Brassidinsäure sehr ähnlichen Behenolsäure unterscheiden lassen. Da die Erukasäure sehr leicht in ca. 90prozentigem Alkohol löslich ist, Brassidinsäure und Behenolsäure aber bedeutend schwerer, können die letzteren durch fraktionirte Krystallisation leicht abgeschieden werden: Es lösen 100 Theile Alkohol von 90 % bei 10^0 etwa

Brassidinsäure 1,9 Theile
Behenolsäure 0,3 Theile.

Zur Identifizirung wurde meist das charakteristische Verhalten gegen Brom benutzt.

Gegen eine *Lösung von Brom in Chloroform* verhält sich *Behenolsäure* zunächst völlig indifferent. Erst nach längerem Stehen tritt ganz langsam Entfärbung ein, welche durch Zusatz einiger Tropfen Bromwasserstoffsäure ein wenig beschleunigt werden kann. Die entstehenden Produkte sind öliger Natur.

Erukasäure und *Brassidinsäure* in Chloroform gelöst entfärben dagegen *momentan* eine solche Bromlösung, unter Absorption von einem Molekül Brom, so dass beide Säuren bequem mittelst Brom in Chloroform titrirt werden können.

Titer der Bromlösung 0,195 g Br pr. ccm Chloroform.

Es erforderten

1, 1,35 g Brassidinsäure 3,25 ccm Lösung
2, 2,04 g Brassidinsäure 4,90 ccm Lösung
3, 1,00 g Erukasäure 2,35 ccm Lösung

verbraucht	berechneter Verbrauch
1, 0,633	0,638 g Br
2, 0,955	0,965 g Br
3, 0,456	0,473 g Br.

Es entstehen dabei die bekannten Dibromide, welche sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in der Kälte[1]) gut krystallisirt ausscheiden.

Trägt man in *flüssiges Brom* auf einem Uhrgläschen bei gewöhnlicher Temperatur Erukasäure oder Brassidinsäure ein, und verdunstet das überflüssige Brom durch einen scharfen Luftstrom, so erhält man nach dem Umkrystallisiren stets, entsprechend dem

---

[1]) Hatte sich die titrirte Lösung durch die Bromaddition (bei grösseren Quantitäten) zu stark erwärmt, so resultiren meist grünliche dickflüssige Substanzen.

Ausgangsmaterial, reines Erukasäuredibromid Schmelzpunkt 42°, resp. Brassidinsäuredibromid vom Schmelzpunkt 54°, während die Behenolsäure bei genau gleicher Operation zum Behenolsäuretetrabromid vom Schmelzpunkt 82—83° führt.

Verhalten der Erukasäure und der Brassidinsäure gegen Natriumamalgam, sowie gegen Natrium und Alkohol.

Gegen Reduktionsmittel sind Erukasäure und Brassidinsäure ziemlich unempfindlich; erst Jodwasserstoffsäure führt beide bei ca. 200° in die Behensäure über. Da für die folgenden Versuche speciell Natriumamalgam und Natrium und Alkohol in Frage kam, wurde das Verhalten beider Reagentien gegen die Säuren besonders geprüft.

Überschüssiges, zweiprozentiges Natriumamalgam in absolut alkoholischer Lösung wirkt selbst bei mehrtägigem Kochen, auch unter erhöhtem Druck, (500 mm Quecksilber) auf Erukasäure nicht ein. Sie wurde in einer Ausbeute von 96 % wiedergewonnen und durch ihre Eigenschaften, sowie den Schmelzpunkt 42° ihres Dibromides identifizirt. Genau so verhält sich diese Säure gegen Natrium in siedender, absolut alkoholischer Lösung: 98 % der angewendeten Substanz wurden rein zurückerhalten.

Ebensowenig reagirt Brassidinsäure unter den angeführten Bedingungen: die in guter Ausbeute zurück erhaltene Säure charakterisirte sich durchaus als unverändertes Ausgangsmaterial. Durch derartig nascirenden Wasserstoff erleiden also Erukasäure und Brassidinsäure weder eine Reduktion noch eine Umlagerung.

Halogenadditionsprodukte der Erukasäure und Brassidinsäure.

Das Erukasäuredibromid, Schmelzpunkt 42°, war schon von Otto (loc. cit.), das Brassidinsäuredibromid, Schmelzpunkt 54°, von Haussknecht (loc. cit.) durch direkte Einwirkung von Brom auf die geschmolzenen Säuren erhalten. Ich habe das Verfahren folgendermaßen modifizirt: In einem geräumigen Rundkolben wird die berechnete Menge Brom mit viel Wasser durchgeschüttelt, dann die gesamte Masse der zu bromirenden Säure hinzugegeben, und das Ganze solange andauernd geschüttelt, als noch eine deutliche Bromabsorption bemerkbar ist. Die Reaktion wird schliesslich

auf dem Wasserbade bei ca. 40—50° beendet. Die Operation verläuft glatt und ziemlich rasch auch bei Anwendung grösserer Mengen der Ausgangssäuren (bis 100 g etwa) und giebt gute Ausbeuten. (80—90 % der Theorie.)

Bemerkenswerth ist, dass das Erukasäuredibromid nur schwierig, und in warzenförmigen Aggregaten krystallisirt, und grosse Neigung zeigt, übersättigte, alkoholische Lösungen zu bilden, aus denen es sich bei 0° nur sehr langsam ausscheidet.

Der durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung des Brassidinsäuredibromids erhaltene *Brassidinsäuredibromidmethylester* $C_{21}H_{41}Br_2 . CO_2 . CH_3$ bildet ein weisses, sandiges Krystallpulver vom Schmelzpunkt 45°.

0,1946 g Substanz gaben 0,1420 g Ag Br

gefunden	ber. für $C_{23}H_{44}O_2Br_2$
Br 31,05	31,25 %

Die Einwirkung von Chlor auf Erukasäure und Brassidinsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr energische, und führt unter starker Salzsäureentwicklung nur zu dickflüssigen Substitutionsprodukten. Dagegen verläuft die Addition glatt, wenn die in Chloroform gelösten Säuren in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee durch langsames Einleiten von trocknem Chlorgas chlorirt werden. Nach dem Abblasen des überschüssigen Chlors durch einen scharfen Luftstrom wird das Chloroform abdestillirt, und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt. Man erhält so in guter Ausbeute (ca. 88—90 % der Theorie) das *Erukasäuredichlorid* $C_{22}H_{42}O_2Cl_2$ in weissen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 46°

gefunden	ber. für $C_{22}H_{42}O_2Cl_2$
Cl 17,07	17,36 %

Der *Erukasäuredichloridmethylester* $C_{21}H_{41}Cl_2 . CO_2 . CH_3$ schmilzt bei 30,5°.

0,2305 g Substanz gaben 0,1530 g Ag Cl

gefunden	ber. für $C_{23}H_{44}O_2Cl_2$
Cl 16,68	16,78 %.

Beide Dichloride sind unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem, etwa 60prozentigem Alkohol, und leicht löslich in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Wie viele Derivate der Erukasäure und Brassidinsäure scheiden sie sich aus Alkohol beim Verdünnen gern ölig ab, erstarren dann aber bei längerem Verweilen im Eisschrank.

Verhalten der Halogenadditionsprodukte der Eruka- und Brassidinsäure gegen Natriumamalgam, sowie gegen Natrium und Alkohol.

Die Einwirkung von Natriumamalgam auf Erukasäuredibromid ist schon von Otto (loc. cit.) dahin angegeben worden, dass Erukasäure regenerirt wird; ebenso fand Haussknecht, dass durch acht- bis zehntägige Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser Brassidinsäuredibromid in Brassidinsäure übergeführt wird. Der Bedeutsamkeit wegen, welche diese Thatsachen für die folgenden Versuche besitzen, habe ich auch diese Reaktionen wiederholt.

Erukasäuredibromid geht bei dreistündigem Kochen mit zweiprozentigem Natriumamalgam in alkoholischer Lösung glatt in Erukasäure über. Die Säure zeigte den Schmelzpunkt 33°; das aus ihr dargestellte Dibromid schmolz bei 43°.

0,1958 g Substanz gaben 0,1472 g Ag Br

gefunden	ber. für $C_{22}H_{42}O_2Br_2$
Br 32,00	32,13 %.

Natrium in absolut alkoholischer Lösung hat dieselbe Einwirkung: es wurde Erukasäure erhalten, welche als solche sich durch ihre Eigenschaften zu erkennen gab.

Brassidinsäuredibromid reagiert ganz analog. Durch dreistündiges Kochen der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam wurde glatt Brassidinsäure erhalten, welche wie das Ausgangsmaterial bei 60° schmolz, und ein Dibromid vom Schmelzpunkt 54° lieferte.

0,2012 g Substanz gaben 0,1493 g Ag Br

gefunden	ber. für $C_{22}H_{42}O_2Br_2$
Br 31,90	32,13 %.

Durch Natrium und Alkohol wird aus Brassidinsäuredibromid gleichfalls Brassidinsäure zurückgebildet, welche als solche durch ihre Eigenschaften erkannt wurde.

Erukasäuredichlorid geht bei gleicher Behandlung mit Natriumamalgam in Erukasäure über, welche durch Krystallisation von einer geringen Menge chlorhaltiger Substanz getrennt, den Schmelzpunkt 32° zeigte, und ein Dibromid vom Schmelzpunkt 41° lieferte.

0,2204 g Substanz gaben 0,1658 g Ag Br

gefunden	ber. für $C_{22}H_{42}O_2Br_2$
Br 32,01	32,13 %.

Erukasäuredichlorid in siedender, absolut alkoholischer Lösung wird durch Einwirkung von Natrium in ein schwach chlorhaltiges Produkt übergeführt, aus welchem sich reichlich Erukasäure isoliren liess. Die geringe Menge chlorhaltiger Substanz, welche in den

Mutterlaugen verblieb, erwies sich als die im Folgenden als „Monochlorbrassidinsäure“ beschriebene Substanz. Wird das *Brassidinsäuredichlorid* in gleicher Weise wie oben angegeben, mit Natriumamalgam behandelt, so resultirt ein Reaktionsprodukt, welches nach einmaliger Krystallisation den Schmelzpunkt 60° zeigt, und alle Eigenschaften der Brassidinsäure aufweist.

0,2128 g Substanz gaben 0,2405 g H_2O und 0,6062 g CO_2

gefunden	ber. für $C_{22}H_{42}O_2$
C 77,73	78,10 %
H 12,53	12,42 %

Natrium reagiert auf die siedende alkoholische Lösung des Brassidinsäuredichlorids gleichfalls dem Obigen entsprechend. Die Hauptmasse des Reaktionsproduktes ergab sich als Brassidinsäure, während aus den Mutterlaugen noch geringe Mengen chlorhaltiger Substanz isolirbar waren, welche bei 40—41° schmolz, und sich als die weiter unten beschriebene „Monochlorerukasäure“ erwies.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Dibromide sowie die Dichloride beider Säuren mit Natriumamalgam, oder Natrium und Alkohol ganz regelmässig die Ausgangssäuren zurückbilden, und eine Umlagerung in die Isomeren niemals stattfindet. Das Auftreten geringer Mengen der Monochlorsäuren erklärt sich als eine Nebenreaktion des freien Alkalis, durch welches ein Molekül Salzsäure abgehalten wird, und diejenigen Säuren entstehen, welche im Folgenden näher untersucht sind.

Verhalten der Halogenadditionsprodukte der Eruka- und Brassidinsäure gegen alkoholisches Kali bei 100—130°.

Durch Entziehung eines Moleküls Bromwasserstoffsäure mittelst alkoholischen Kalis in der Siedhitze hatte schon Haussknecht aus Erukasäuredibromid die *Monobrombrassidinsäure* [1]) $C_{22}H_{41}BrO_2$ vom Schmelzpunkt 34° erhalten (von Haussknecht Monobromerukasäure genannt). In ganz derselben Weise erhält man durch fünfstündiges Kochen des Brassidinsäuredibromids mit der berechneten Menge alkoholischem Kali am Rückflusskühler eine Monobromsäure, welcher, wie im Folgenden gezeigt wird, der Name *Monobromerukasäure* $C_{22}H_{41}BrO_2$ zukommt. Sie krystallisirt in schönen glänzend weissen und leicht verfilzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 41,5°.

[1]) Ich habe hier schon den monohalogensubstituirten Säuren diejenigen Namen beigelegt, welche ihnen nach der folgenden Untersuchung zuertheilt werden müssen.

II.) 0,2198 g Substanz gaben 0,1005 g Ag Br

	gefunden		ber. für $C_{22}H_{41}BrO_2$
	I.	II.	
Br	19,10	19,49	19,13

Der *Monobromerukasäuremethylester* $C_{21}H_{40}Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bildet weisse Krystallnädelchen und schmilzt bei 18—19°.

Als diese Zersetzung des Brassidinsäuredibromids gelegentlich mit verdünnt alkoholischem Kali (50 Wasser, 50 Alkohol) ausgeführt wurde, konnten durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol neben der Monobromsäure noch zwei Oxysäuren isolirt werden. Das Gemenge beider schmilzt zwischen 95° und 114° und löst sich in eiskaltem Chloroform nur zum Theil auf. Der unlösliche Rückstand, etwa 30 % des Ganzen, hat den Schmelzpunkt 132,5° und ist identisch mit der *Dioxybehensäure* $C_{22}H_{42}(OH)_2O_2$, welche Grüssner und Hazura durch Oxydation der Erukasäure[1]) erhielten.

0,1943 g Substanz gaben 0,4981 g CO_2 0.2236 g H_2O

	gefunden	ber. für $C_{22}H_{44}O_4$
C	69,89	70,97 %
H	12,77	11,81 %.

Der in Chloroform lösliche Antheil schmilzt nach mehrfacher Krystallisation scharf bei 65,5° und erweist sich durch die Analyse als eine *Monooxysäure* $C_{22}H_{41}(OH)O_2$.

I) 0,2125 g Substanz gaben 0,5803 g CO_2 und 0,2318 g H_2O
II) 0,1591 g Substanz gaben 0,4317 g CO_2 und 0,1688 g H_2O

	gefunden		ber. für $C_{22}H_{42}O_3$
	I.	II.	
C	74,48	74,00	74,58 %
H	12,18	11,85	11,87 %.

Sie ist wahrscheinlich ein sekundäres Reaktionsprodukt, und aus der Monobromerukasäure entstanden, und deshalb wohl als *Oxyerukasäure* anzusehen. Ein Acetylirung mit Natriumacetat und Eisessig gelang nicht.

Wie auf die Dibromide, so wirkt alkoholisches Kali auch auf die Dichloride zunächst unter Entziehung von einem Molekül Salzsäure ein. Die Reaktion ist indessen erst eine vollständige, wenn die Dichloride mit überschüssigem Kali (dem anderhalbfachen der theoretischen Menge) 8 bis 10 Stunden auf 120—130° erhitzt werden. Beide Monochlorsäuren sind leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln; aus verdünntem Alkohol scheiden sie sich gewöhnlich als Öle ab, die bei 0° langsam erstarren.

---

[1]) Grüssner u. Hazura, Monatshefte 9, 948.

Monochlorerukasäure $C_{22}H_{41}ClO_2$ erhalten durch Erhitzen von Brassidinsäuredichlorid mit alkoholischem Kali auf 120° bildet eine krümliche Krystallmasse vom Schmelzpunkt 37,5—38°.

gefunden	ber. für $C_{22}H_{41}ClO_2$
Cl 9,58	9,53 %

Monochlorbrassidinsäure $C_{22}H_{41}ClO_2$ entsteht analog aus Erukasäuredichlorid und bildet körnige Krystalle, welche bei 42° schmelzen.

gefunden		ber. für $C_{22}H_{41}ClO_2$
I.	II.	
Cl 9,18	9,34	9,53 %

Verhalten der monohalogensubstituirten Säuren gegen Natriumamalgam sowie gegen Natrium und Alkohol.

Da sich aus den vorstehenden Versuchen mit grosser Sicherheit ergeben hatte, dass weder Natriumamalgam noch Natrium und Alkohol eine Umlagerung der Ausgangssäuren veranlassen, und den Additionsprodukten ihr Halogen einfach und ohne Umlagerung entziehen, so darf man schliessen, dass auch die Halogensubstitutionsprodukte durch derartig nascirenden Wasserstoff keine Umlagerung erleiden, und nicht über die Stufe der ungesättigten Verbindungen hinaus reduzirt werden. Die obigen Prüfungen wurden übrigens deshalb stets auch mit Natrium und Alkohol ausgeführt, weil es nicht gelang mit Natriumamalgam aus den monohalogensubstituirten Säuren ein halogenfreies Produkt zu erhalten. Die Reaktion mit Natrium wurde stets so ausgeführt, dass zu der gelinde siedenden, absolut alkoholischen Lösung der halogensubstituirten Säuren Natrium in dünnen Scheibchen solange zugegeben wurde, bis die Wasserstoffentwicklung anfing träge zu werden. Das überschüssige Natrium wird durch Alkoholzusatz entfernt, die Lösung mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestillirt. Aus dem, in warmem Wasser gelösten Rückstand gewinnt man das Reaktionsprodukt durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure, Ausäthern und Krystallisation aus Alkohol.

Monobromerukasäure $C_{22}H_{41}BrO_2$ (aus Brassidinsäuredibromid) vom Schmelzpunkt 41,5° lieferte so ein bei 31° schmelzendes Rohprodukt, welches nach einmaligem Umkrystallisiren scharf die Eigenschaften der Erukasäure zeigte: Schmelzpunkt 33°.

0,2065 g Substanz gaben 0,5906 g CO_2 und 0,2408 g H_2O

gefunden	ber. für $C_{22}H_{42}O_2$
C 78,00	78,10 %
H 12,54	12,42 %.

Das aus der so gewonnenen Erukasäure erhaltene Dibromid schmolz bei 41°, dem bekannten Schmelzpunkt des Erukasäuredibromides.

Monochlorerukasäure $C_{22}H_{41}ClO_2$ (aus Brassidinsäuredichlorid) vom Schmelzpunkt 37° gab gleichfalls Erukasäure, welche den Schmelzpunkt 33° zeigte.

0,2280 g Substanz gaben 0,6521 g CO_2 und 0,2586 g H_2O

gefunden	ber. für $C_{22}H_{42}O^2$
C 77,89	78,10 %
H 12,60	12,42 %.

Das aus dieser Erukasäure erhaltene Dibromid schmolz richtig bei 42°.

Monobrombrassidinsäure $C_{22}H_{41}BrO_2$ (aus Erukasäuredibromid) vom Schmelzpunkt 34° giebt bei der auf obige Weise ausgeführten Resubstitution Brassidinsäure, welche bei 60° schmilzt, und durch Bromaddition zum Brassidinsäuredibromid vom Schmelzpunkt 52° führt.

0,2029 g Substanz gaben 0,5802 g CO_2 und 0,2302 g H_2O

gefunden	ber. für $C_{22}H_{42}O_2$
C 77,98	78,10 %
H 12,60	12,42 %.

Monochlorbrassidinsäure $C_{22}H_{41}ClO_2$ (aus Erukasäuredichlorid) vom Schmelzpunkt 41° wird durch Natrium gleichfalls in Brassidinsäure übergeführt, als welche sie durch ihre Eigenschaften erkannt wurde: Schmelzpunkt der Säure 59°, Schmelzpunkt des aus ihr erhaltenen Dibromids 54°.

0,2155 g Substanz gaben 0,6150 g CO_2 und 0,2435 g H_2O

gefunden	ber. für $C_{22}H_{42}O_2$
C 77,83	78,10 %
H 12,62	12,42 %.

Demnach gehen die *aus den Halogenadditionsprodukten der Erukasäure* erhaltenen Monohalogensäuren in *Brassidinsäure* über, und sind daher als *Monohalogenbrassidinsäuren* aufzufassen. Ebenso gehen die *aus den Halogenadditionsprodukten der Brassidinsäure* erhaltenen Monohalogensäuren in *Erukasäure* über, und müssen folglich als *Monohalogenerukasäuren* bezeichnet werden. Diese Versuchsresultate stehen in völligem Einklang mit der oben entwickelten Folgerung der Wislicenus'schen Theorie.

Verhalten der Halogenadditionsprodukte der Eruka- und Brassidinsäure gegen alkoholisches Kali bei höheren Temperaturen: 150—220°.

Wie eingangs bereits angedeutet, hatte schon Haussknecht beobachtet, dass Behenolsäure aus Erukasäuredibromid mittelst alkoholischem Kali bei 150° entsteht, aus Brassidinsäuredibromid aber erst bei 220°. Meine auch auf die Dichloride ausgedehnten Versuche bestätigen dies vollständig. Die Versuche wurden alle mit der vier- bis fünffachen theoretischen Menge alkoholischen Kalis ausgeführt. Man erhält so durch fünfstündiges Erhitzen auf 150° aus *Erukasäuredibromid* fast quantitativ (ca. 97 % der Theorie) *Behenolsäure.* Dieselbe schmolz bei 58°, und wurde analysirt.

gefunden	ber. für $C_{22}H_{40}O_2$
C 78,49	78,60
H 12,10	11,90.

Ferner wurde sie durch den Schmelzpunkt 83° ihres leicht zugänglichen Tetrabromids $C_{22}H_{40}O_2Br_4$ identifizirt:

0,1899 Substanz gaben 0,2149 g Ag Br

gefunden	ber. für $C_{22}H_{40}O_2Br_4$
Br 48,16	48,78 %.

Unter genau gleichen Versuchsbedingungen (150°) giebt *Brassidinsäuredibromid keine Behenolsäure*, sondern ein reichlich Brom enthaltendes Produkt, welches nach dem Reinigen den Schmelzpunkt 42° und alle Eigenschaften der Monobromerukasäure zeigte, und mit Natrium in Erukasäure übergeführt werden konnte. Wird dagegen das Reaktionsgemisch fünf Stunden auf 220—230° erhitzt, so findet gleichfalls Bildung von Behenolsäure statt, doch konnten aus 4 g Brassidinsäuredibromid neben 1,4 g Monobromerukasäure nur 1,2 g Behenolsäure isolirt werden. Es geht also die Bildung der Behenolsäure aus Brassidinsäuredibromid jedenfalls erheblich schwieriger vor sich, als aus Erukasäuredibromid, und stimmt dies völlig mit dem Verhalten der Dichloride gegen alkoholisches Kali überein. So lieferte

Erukasäuredichlorid, 10 Stunden mit alkoholischem Kali auf 170° erhitzt, 85 % der theoretischen Ausbeute an Behenolsäure, kenntlich durch den Schmelzpunkt 57° sowie durch ihr Verhalten gegen Brom: das aus ihr erhaltene Behenolsäuretetrabromid schmolz bei 83°. Dagegen gab

Brassidinsäuredichlorid bei derselben Temperatur (170°) keine

Behenolsäure, wohl aber eine gute Ausbeute an Monochlorerukasäure vom Schmelzpunkt 37°

gefunden	ber. für $C_{22}H_{14}ClO_2$
Cl 9,37	9,53 %

Behenolsäure.

Das Verfahren von Haussknecht zur Darstellung der Behenolsäure giebt recht gute Ausbeuten, eignet sich aber nicht zur Darstellung grösserer Mengen dieser Säure, und ist deshalb durch v. Grossmann[1]) so modifizirt worden, dass der Gebrauch geschlossener Röhren umgangen wird. Ich habe letzteres Verfahren mit Vortheil dahin abgeändert, dass das Erukasäuredibromid im Glaskolben nach Zugabe der doppelten Menge festen Ätzkalis mit dem sechs- bis achtfachen Gewicht 96prozentigen Alkohols übergossen und etwa 9 Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Die Reaktion ist alsdann auch bei Anwendung grösserer Quantitäten — bis 150 g Dibromid — beendet, und betragen die Ausbeuten im Mittel 83 % der Theorie. Daneben entstehen nur geringe Mengen leichtschmelzender, bromhaltiger Verbindungen.

Die reine Behenolsäure schmilzt bei 57,5° und giebt durch Esterifiziren in methylalkoholischer Lösung den *Behenolsäuremethylester* $C_{21}H_{39}.CO_2.CH_3$, der in schönen, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 22° krystallisirt.

0,2039 g Substanz gaben 0,5854 g CO_2 und 0,2191 g H_2O

gefunden	ber. für $C_{23}H_{42}O_2$
C 78,30	78,86 %
H 12,00	12,00 %.

Hologenadditionsprodukte der Behenolsäure, und ihr Verhalten gegen Natriumamalgam sowie gegen Natrium und Alkohol.

Behenolsäuredibromid und Behenolsäuretetrabromid sind schon von Haussknecht (loc. cit.) durch direkte Einwirkung von flüssigem Brom auf Behenolsäure dargestellt worden. Leicht erhält man übrigens das *Behenolsäuredibromid* (Dibrombrassidinsäure) vom Schmelzpunkt 46,5°, wenn genau wie bei der Erukasäure mit der berechneten Menge Brom unter Wasser bei ca. 60° bromirt wird — cf. pg. 16. Auch bei überschüssigem Brom geht die Reaktion

[1]) v. Grossmann Inauguraldissertation Leipzig 1890.

erst in höherer Temperatur langsam weiter, und es lässt sich nach dieser Methode das Tetrabromid nicht bequem darstellen. Das *Behenolsäuretetrabromid* erhält man jedoch leicht nach Haussknecht's Angabe durch sehr allmähliges Eintragen der festen Behenolsäure in viel überschüssiges Brom, wobei es jedoch zweckmässig ist. die unvermeidliche Bromwasserstoffsäureentwicklung durch Eiskühlung möglichst zu unterdrücken, und durch die Reaktionswärme die Masse nur eben flüssig zu erhalten. Das überschüssige Brom wird dann möglichst vollständig durch einen scharfen Luftstrom abgeblasen, und der Rest mit wässriger schwefliger Säure entfernt. Die Ausbeuten lassen sich, obgleich die Bildung öliger Substitutionsprodukte unvermeidlich ist, doch auf etwa 80 % der Theorie steigern. Das reine, durch häufige Krystallisation aus Alkohol erhaltene Tetrabromid schmilzt bei 83° (Haussknecht fand den Schmelzpunkt 77°). Der *Behenolsäuretetrabromidmethylester* $C_{21}H_{39}Br_4 . CO_2 . CH_3$ ist eine gelblichweisse, wachsartige Masse mit geringem Krystallisationsvermögen, welche bei ca. 20° schmilzt.

0, 2127 g Substanz gaben 0,2360 g Ag Br

gefunden	ber. für $C_{23}H_{42}O_2Br_4$
Br 47,23	47,76 %.

Wie auf Erukasäure und Brassidinsäure, so wirkt auch auf Behenolsäure Chlor sehr kräftig ein. Wird in eine durch Kochsalz und Schnee stark gekühlte Lösung der Behenolsäure in Chloroform langsam Chlor eingeleitet, so wird unter Lösung der ausgeschiedenen Säure zunächst ein Molekül — entsprechend 47,6 % Gewichtszunahme - glatt absorbirt. Der nach dem Abdestilliren des Lösungmittels hinterbleibende ölige Rückstand setzt bei andauerndem Stehen bei 0° sehr schöne, spiessige, chlorhaltige Krystalle ab, welche äusserst leicht schmelzen, und noch nicht analysirt werden konnten. Sie gehören wahrscheinlich dem *Behenolsäuredichlorid* (Dichlorbrassidinsäure) an. Bei weiterem Einleiten von Chlor bis zu einer zwei Molekülen entsprechenden Gewichtszunahme tritt stets Salzsäureentwicklung ein, und es konnte bisher nur in schlechter Ausbeute ein Produkt isolirt werden, welches nach mehrfachem Reinigen ein weisses Krystallpulver vom Schmelzpunkt 79° darstellte, und sich durch die Analyse als *Behenolsäuretetrachlorid* $C_{22}H_{40}O_3Cl_4$ erwies.

0,1358 g Substanz gaben 0,1610 g Ag Cl

gefunden	ber. für $C_{22}H_{40}O_2Cl_4$
Cl 29,30	29,71 %.

Dies Tetrachlorid ist sehr leicht löslich in Chloroform,

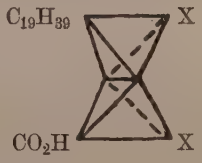
und leicht löslich in den anderen organischen Lösungsmitteln, namentlich Alkohol und Aether.

Gegen nascirenden Wasserstoff verhalten sich diese Halogenadditionsprodukte ganz analog denjenigen der Erukasäure und Brassidinsäure. So wird das *Behenolsäuredibromid* durch dreistündiges Kochen mit viel zweiprozentigem Natriumamalgam in alkoholischer Lösung glatt in Behenolsäure übergeführt: Schmelzpunkt 58°, Ausbeute etwa 88 % der Theorie. Sie wurde als solche daran erkannt, dass sie Brom in Chloroform nicht entfärbt, und sich mit flüssigem Brom zum Tetrabromid vom Schmelzpunkt 83° vereinigt.

0,2106 g Substanz gaben 0,2398 g Ag Br

gefunden	ber. für $C_{22}H_{40}O_2Br_4$
Br 48,45	48,78.

Ganz analog verläuft, wie Liebermann[1]) zeigte, die Einwirkung von derartig nascirendem Wasserstoff auf *Behenolsäuredijodid* (Dijodbrassidinsäure) und auch auf Stearolsäuredijodid, und lassen diese Reaktionen mit Sicherheit auf den plansymmetrischen Bau der Dihalogenadditionsprodukte



der Behenolsäure schliessen.

Behenolsäuretetrabromid regenerirt durch mehrstündiges Kochen mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung gleichfalls Behenolsäure. Das nach dreistündiger Einwirkung isolirte Produkt erwies sich durch die Analyse als ein Gemenge von Behenolsäure mit unverändertem Tetrabromid,

0,1927 g Substanz gaben 0,1077 g Ag Br

gefunden	ber. für $2C_{22}H_{40}O_2 + C_{22}H_{40}O_2Br_4$
Br 23,79	24,09 %

und wurde in zwei Hälften weiter verarbeitet, deren eine nach nochmaliger dreistündiger Einwirkung von Natriumamalgam ein Produkt ergab, welches sich völlig als Behenolsäure charakterisirte. Die zweite Hälfte wurde mit Natrium in siedender, absolut alkoholischer Lösung behandelt, und führte gleichfalls zu Behenolsäure:

---

[1]) Liebermann, Berichte XXIV, 4116 und Berichte XXV, 963 Anmerkung.

0,2001 g Substanz gaben 0,5748 g CO_2 und 0,2154 g H_2O

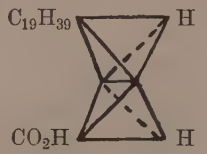
gefunden	ber. für $C_{22}H_{40}O_2$
C 78,34	78,57 %
H 12,03	11,91 %.

Ein weiteres Reaktionsprodukt konnte nicht isolirt werden, namentlich wurde, im Gegensatz zu Haussknecht's Beobachtung, keine Erukasäure gefunden, welche nach ihm das Hauptprodukt der Resubstitution des Behenolsäuretetrabromids durch Wasserstoff sein soll.

Verhalten der Behenolsäure gegen nascirenden Wasserstoff.

Ist die oben aus der leichten Entstehung der Behenolsäure aus Erukasäuredibromid gezogene Folgerung richtig, dass der Erukasäure und Brassidinsäure folgende Raumformeln zukommen,

Erukasäure.



Brassidinsäure.

so sollte man von der Behenolsäure[1]) aus durch einfache Additionsreaktionen zur Brassidinsäure oder deren Derivaten gelangen können. Diese Folgerung wird durch die folgenden, durch Addition von Wasserstoff und Bromwasserstoffsäure an Behenolsäure erhaltenen Resultate völlig bestätigt.

Natriumamalgam wirkt, wie schon Haussknecht zeigte, auch bei achtstündigem Kochen auf eine absolut alkoholische Lösung der Behenolsäure nicht ein, ebenso wenig Natrium in siedender absolut alkoholischer Lösung. Man erhält lediglich in guter Ausbeute Behenolsäure zurück. Analysirt wurde die mit Natrium behandelte Probe.

0,2151 Substanz gaben 0,6102 g CO_2 und 0,2334 g H_2O

gefunden	ber. für $C_{22}H_{40}O_2$
C 78,45	78,57 %
H 12,12	11,90 %

Dagegen wirkt Zinkstaub oder Zinkfeile und Eisessig, unter Zusatz weniger Tropfen starker Salzsäure schon nach zweistündigem Kochen reduzirend ein. Das Reaktionsprodukt erwies sich als reine Brassidinsäure vom Schmelzpunkt 59°.

---

[1]) vergl. Tetrolsäure; Friedrichs. Ann. Chem. Pharm. 219, 322 und 370.

0,1926 Substanz gaben 0,5442 g CO_2 und 0,2194 g H_2O

gefunden	ber. für $C_{22}H_{42}O_2$
C 77,06	78,10 %
H 12,72	12,42 %.

Dass diese Verbindung wirklich nichts anderes ist als Brassidinsäure, ergiebt sich aus ihrem Verhalten zu Brom, von dem die in Chloroform gelöste Substanz glatt ein Molekül unter Bildung des bekannten Dibromids vom Schmelzpunkt 54° addirt.

I) Titer der Bromlösung 0,187 g Br per ccm
3,24 g Säure erforderten 8,1 ccm Lösung.
II) Titer der Bromlösung 0,243 g Br per ccm
4,51 g Säure erforderten 8,7 ccm Lösung.

Verbrauch	berechneter Verbrauch
I) 1,52	1,53 g Br
II) 2,11	2,13 g Br.

Um aus der Bildung von Brassidinsäure einen sicheren Schluss ziehen zu können, war es erforderlich, nachzuweisen, dass unter den Bedingungen der Reaktion Erukasäure sich nicht etwa zu Brassidinsäure umlagere. Bei der Einwirkung von Zink und Eisessig bleiben aber Erukasäure sowie Brassidinsäure völlig unverändert: es trat weder weitergehende Reaktion noch Umlagerung ein, und ist es deshalb berechtigt, die Entstehung der Brassidinsäure aus Behenolsäure als einen einfachen Reduktionsprozess anzusehen.

Verhalten der Behenolsäure gegen Halogenwasserstoffsäuren.

Während, wie mir Herr Professor Liebermann gütigst mittheilte, Jodwasserstoffsäure auf Behenolsäure bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch, unter Jodausscheidung einwirkt, bleibt bei 0° gesättigte *Bromwasserstoffsäure* auch bei 14tägigem Stehen mit Behenolsäure völlig ohne Einwirkung auf dieselbe. Wird diese Mischung dagegen auf 100° erhitzt, so kann schon nach zwei Stunden reichlich *Monobrombrassidinsäure* isolirt werden. Die Ausbeuten steigen mit der Dauer des Erhitzens: nach achtstündiger Einwirkung wurden 80 % des Ausgangsmaterials an Monobrombrassidinsäure erhalten. Als solche giebt sich die entstandene Säure durch den Schmelzpunkt 34°, sowie durch den Übergang in Brassidinsäure bei der Einwirkung von Natrium und absolutem Alkohol zu erkennen.

I) 0,1948 g Substanz gaben 0,0839 g Ag Br
II) 0,2000 g Substanz gaben 0,0893 g Ag Br

	gefunden		ber. für $C_{22}H_{41}BrO_2$
	I.	II.	
Br	18,33	18,99	19,17.

Die glatte Anlagerung von Salzsäure an die Behenolsäure ist mir bisher noch nicht gelungen, da stets beim Erhitzen von Behenolsäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure sekundäre Reaktionen zu verlaufen scheinen. Unter den verschiedensten Versuchsbedingungen konnte neben öligen Produkten nur eine *Monooxysäure* $C_{22}H_{41}(OH)O_2$ vom Schmelzpunkt 81 isolirt werden.

0,1866 g Substanz gaben 0,5040 g CO_2 und 0,1989 g H_2O

gefunden	ber. für $C_{22}H_{42}O_3$
C 73,66	74,58 %
H 11,92	11,87 %.

Die Ausbeute betrug ziemlich konstant 22 % der verwendeten Behenolsäure. Das *Silbersalz* derselben, erhalten durch Fällen der alkoholischen, schwach ammoniakalischen Lösung der Säure stellt ein schweres, weisses, ziemlich licht beständiges Krystallpulver dar.

I) 0,2006 g Salz gaben 0,0462 g Ag
II) 0,1576 g Salz gaben 0,0370 g Ag

	gefunden		ber. für $C_{22}H_{41}O_3Ag$
	I.	II.	
Ag	23,38	23,56	23,42 %.

Ob die Säuren als Oxyerukasäure oder Oxybrassidinsäure anzusehen ist, lässt sich vor der Hand noch nicht feststellen. Die Verbindung ist schwerlöslich in kaltem Alkohol und in Schwefelkohlenstoff, leichtlöslich in warmem Alkohol, in Äther und Chloroform. Sie ist indifferent gegen Brom in Chloroform, doch widerspricht dies der angenommenen doppelten Bindung nicht, da auch die anderen monosubstituirten Erukasäuren und Brassidinsäuren gleichfalls Brom in Chloroform nicht addiren.

In folgender Tabelle sind die wichtigsten der hier besprochenen Reaktionen nochmals zusammengestellt.

	Schmelzpkt.	Natriumamalgam giebt:	Natrium und Alkohol giebt:	Zink und Eisessig giebt:	alkoholischer Kali giebt:		Bromwasserstoffs. giebt:	Salzsäure giebt:
					bis 150°	über 150°		
Erukasäure	33,5	Erukasäure	Erukasäure	Erukasäure				
Brassidinsäure	60°	Brassidinsäure	Brassidinsäure	Brassidinsäure				
Erukasäuredibromid	42-43°	Erukasäure	Erukasäure	Erukasäure	Monobrombrassidinsäure 100°	150° Behenolsäure		
Erukasäuredichlorid	46°	Erukasäure	wesentlich Erukasäure		120° Monochlorbrassidinsäure	170° Behenolsäure		
Brassidinsäuredibromid	54°	Brassidinsäure	Brassidinsäure		100° Monobromerukasäure	220° Behenolsäure		
Brassidinsäuredichlorid	65°	Brassidinsäure	wesentlich Brassidinsäure		130° Monochlorerukasäure			
Monobromerukasäure	41,5°		Erukasäure					
Monochlorerukasäure	37,5°		Erukasäure					
Monobrombrassidinsäure	34°		Brassidinsäure					
Monochlorbrassidinsäure	42°		Brassidinsäure					
Behenolsäure	57,5°	Behenolsäure	Behenolsäure	Brassidinsäure			Monobrombrassidinsäure	Monooxysäure
Behenolsäuredibromid	46,5°	Behenolsäure						
Behenolsäuretetrabromid	83°	Behenolsäure						

Zum Schluss darf ich wohl auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. C. Liebermann für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die lebhafte Theilnahme und die freundliche Unterstützung, die er derselben gewidmet hat, meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Verfasser dieser Arbeit Henry Stalay **Arthur Holt,** Sohn des verschollenen Arthur Holt und der Setty Holt geb. Schmitz, und Pflegesohn seines Onkels, des Geheime Ober-Finanzrathes und General-Zolldirektors Pochhammer in Hamburg, wurde am 23. Dezember 1864 zu Lüttich geboren. Er ist evangelischer Confession und englischer Staatsangehöriger. Er besuchte das Kaiserliche Lyceum zu Strassburg, das Lyceum I. zu Hannover sowie das Joachimsthalsche Gymnasium zu Berlin, und ging mit dem Berechtigungszeugnis zum einjährigen Dienst zur Friedrich-Werderschen Oberrealschule über, welche er Ostern 1887 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Bis Oktober 1887 arbeitete er praktisch in den in Berlin belegenen Werkstätten der Königlichen Eisenbahndirektion Altona, und wurde am 4. Oktober desselben Jahres als Studierender der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin für Abtheilung III (Maschinenbaufach) immatrikulirt. Ostern 1888 trat er zur Abtheilung IV (Chemie und Hüttenkunde) über, und bestand am 25./26. Oktober 1889 die Diplomvorprüfung, und nach Beendigung seiner Studienzeit am 19./20. März 1891 die Diplom-Hauptprüfung als technischer Chemiker.

Während seiner Studienzeit besuchte er die Vorlesungen und Übungen der Herren Biedermann, Consentius, P. du Bois-Reymond, Engler, K. Hartmann, Hertzer, Herzfeld, Hirschfeld, Jacobsthal, v. Knorre, Koch, Kossak, Liebermann, Paalzow, Rüdorff, H. W. Vogel, Weber, Weeren, O. N. Witt, sowie die Laboratorien der Herren Liebermann und Rüdorff. Ihnen allen, besonders aber seinem hochverehrten Lehrer C. Liebermann ist Verfasser zu aufrichtigstem Danke verpflichtet.